

CT/JPC0/06903

04.10.00

# 日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 28 NOV 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に

記載されて

る事項と同一であることを説明で

出 願 年 月 日 Date of Application:

出願

1999年11月24日

平成11年特許顯第333048号

Application Number:

クラリアント ジャパン 株式会社

097857555

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office







## 特平11-333048

【書類名】

特許願

【整理番号】

K99055

【提出日】

平成11年11月24日

「あて先】

特許庁長官。近藤、隆彦、殿

【請求項の数】

ં ર

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャ

パン株式会社内

【氏名】

高橋 修一

【特許出願人】

【識別番号】

397040605

【氏名又は名称】

クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】

100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】

鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】

100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

045447

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

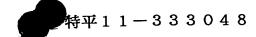
【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書

【包括委任状番号】 9715406





【プルーフの要否】

出証特2000-3092587



【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部対するキノンジアジド基を含む感光剤の量が1~20重量部であり、かつ感光に樹脂組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が5000Å/分以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種との混合物からなることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体との混合物からなることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレー(FPD)の製造等に好適な感光性樹脂組成物に関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

LS1などの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物が用いられる。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジ



アジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「 ノボラック樹脂/キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報 (米国特許第3,666,473号明細書)、特公昭56-30850号公報

いる。 されらノボラック樹脂とキノンジンジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂にある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第2590342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。また、ネガ型感光性樹脂組成物では、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラミン、酸発生剤としてハロゲン化トリアジンを組み合せたもの(特開平5-303196号公報)などが知られている。

[0003]

しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターン加工が要求され、前記従来技術では十分に対応できなくなってきている。また、液晶ディスプレー(LCD)などの表示面の製造においてもマザーガラスの大型化とともに、高精細化も求められている。このような微細な加工が要求される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も求められ、さらには製造コストの面から、製造時のスループット(単位時間当たりの収量)の向上、感光性樹脂組成物の低コスト化が求められている。このため感光性樹脂組成物の高感度化および低コスト化は重要な課題となっている。

[0004]

一般に、感光性樹脂組成物の髙感度化のために、低分子量の樹脂を用いたり、



感光剤の添加量を減らしたりすることが行われている。しかし、このような方法 によると、レジストの耐熱性が低下して、半導体デバイス等の製造工程において 耐エッチング性が低下したり、現像性が悪化し、スカム(現像残り)が生じたり

残膜の心低下するなどで問題が作じる。これらでは、特定のフェノール化合物 「Mindal Line」という。 「Mindal Lin

特問 1-2710.24 与公報)、特定のフェノール化合物がら誘導されたノボラック樹脂で分子量範囲、分散度が特定され、さらにフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を含有する技術(特開平8-184963号公報)、トリヒロドキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンをある一定の割合で混合する感光成分を用いる技術(特開平8-82926号公報)などが提案されている。しかしながら前記全ての要件が十分に満たされたものはなく、このためこれらの要件を満足させうる感光性樹脂組成物、すなわち高感度で、良好な現像性を有し、残膜性に優れた感光性樹脂組成物が望まれている。また、感光性樹脂組成物の低コスト化のためにも、単価の高い感光剤の添加量を減らすことが望まれているが、感光剤の添加量を減らすことが望まれているが、感光剤の添加量を減らすと上記したような問題が発生する。

[0005]

### 【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況に鑑み、本発明は、感光性樹脂組成物に含有される感光性物質を従来より少量にしてもなお、高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、現像性にも優れ、かつ良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

[0006]

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光剤の量を 従来の通常の添加量より少なくし、かつ得られた感光性樹脂組成物のアルカリ現 像液に対する溶解速度を一定値以下とした感光性樹脂組成物により、上記目的を 達成することができることを見いだし、本発明に至ったものである。



すなわち、本発明は、つぎの(1)~(3)に関するものである。

(1) アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光 性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対するデ

#### 第一次の大型に対する。 第一次の一次の大型に対する。 第一次の大型に対する。 第一次の大型に対する。 第一次の大型に対する。 第一次の大型に対する。 第一次の大型に対立。 第一次の大型に対立。 第一次の大型に対立。 第一次の大型に対立。 第一次の大型に対立。 第一次の一

5000A/分以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

- (2)上記(1)の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種との混合物からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。
- (3)上記(1)の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体との混合物からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

なお、感度に関しては、これらの感光性樹脂組成物は、 $5 \mu m$ のライン・アンド・スペースが1:1に解像される最小露光エネルギー量が80 m J / c m  $^2$  以下であることが実用上有用と考えられる。

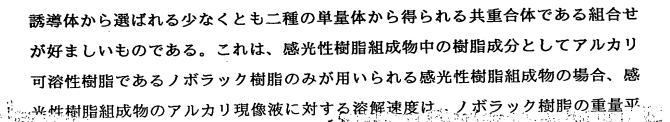
[0007]

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明においては、キノンジアジド基を含む感光剤の量を、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、従来普通に用いられている量より少ない量である1~20重量部としたときに、感光性樹脂組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が5000Å/分以下とすることが必要とされるが、このための手段の一つとして、アルカリ可溶性樹脂とともにアルカリ不溶性樹脂を含有せしめることが有用であることが判明した。これらアルカリ可溶性樹脂およびアルカリ不溶性樹脂の組合せとしては、アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂であり、かつアルカリ不溶性樹脂が、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種の樹脂、あるいはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン



量および添加される感光剤の量片



#### [0008]

なお、本発明において、感光性樹脂組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は、次のようにして算出されたものである。

## (溶解速度の算出)

感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上に回転塗布し、100 ℃、90 秒間ホットプレートにてベーク後、約1.  $5\mu$  m厚のレジスト膜を形成する。この時のフォトレジストの膜厚  $d_1$  (A) を測定し、このレジスト膜にニコン社製FXー604 Fステッパーにて、ラインとスペース幅が1:1 となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光した後、2.38 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で、23 ℃、60 秒間現像する。現像後、再度レジストの膜厚  $d_2$  (A) を測定し、現像前後の膜厚差( $d_1-d_2$ )を溶解速度(A/分)とする

### [0009]

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂は、従来公 知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性



樹脂組成物において用いられているアルカリ可溶性樹脂であれば何れのものでもよく、特に限定されるものではない。アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック 樹脂が好さしいものである。本発明において好ましく用いることができるノボラ

[0010]

該ノボラッケ樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェ、ール、pークレゾール、mークレゾール、oークレゾール、2,3ージメチルフェノール、2,4ージメチルフェノール、2,5ージメチルフェノール、2,6ージメチルフェノール、3,4ージメチルフェノール、3,5ージメチルフェノール、2,3,4ートリメチルフェノール、2,3,5ートリメチルフェノール、3,4,5ートリメチルフェノール、2,4,5ートリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスpークレゾール、レゾルシン、カテコール、2ーメチルレゾルシン、4ーメチルレゾルシン、oークロロフェノール、mークロロフェノール、pークロロフェノール、pーグトキシフェノール、mーメトキシフェノール、pーメトキシフェノール、pーブトキシフェノール、oーエチルフェノール、mーエチルフェノール、pーズトコニノール、2,5ージエチルフェノール、pーイソプロピルフェノール、αーナフトール、βーナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

#### [0011]

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒデド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

そして、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000~50,000、より好ましくは3,000~40,000、さらに好ましくは4,000~30,000である。



#### [0012]

他方、アルカリ可溶性樹脂、例えばフェノール樹脂とともに好ましく用いることができるポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン 誘導体の例としては、次のものが挙ばられる。

ポリアクリルをできまり、「おいてライクをクレート」ない。「カージケチルアシリレー

ート、ポリベンジルアクリレート、ポリ2-クロルエチルアクリレード、ポリメートー α-クロルアクリレート、ポリフェニルα-ブロモアクリレートなどポリメタクリル酸エステル:

ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリnープロピルメタクリレート、ポリnーブチルメタクリレート、ポリnーへキシルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリtーブチルメタクリレート、ポリシクロへキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリ1ーフェニルエチルメタクリレート、ポリ2ーフェニルエチルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリペンタクロルフェニルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリペンタクロルフェニルメタクリレート、ポリナフチルメタクリレートなど

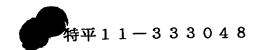
#### ポリスチレン誘導体:

ポリpーフルオロスチレン、ポリo, pージフルオロスチレン、ポリpーイソ プロピルスチレン、ポリスチレン、ポリo-クロルスチレンなど

#### [0013]

また、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも2種の単量体から得られる共重合体の単量体成分としては、上記具体的に例示されたポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体の単量体を好ましいものとして挙げることができる。

これら重合体あるいは共重合体の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000 $\sim$ 80,000、より好ましくは5,000 $\sim$ 40,000、さらに好ましくは7,000 $\sim$ 15,000である。



[0014]

また、これらポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体あるいはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導

選ばれる少なくとも2種の単量体から得られる共重合体(デ、単独を用いる)

2種以上を併用してもよい。また、これら情

ボラック樹脂との比は、重量比で、通常1:100~10:100、好ましては 2:100~5:100である。

[0015]

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド基を含む感光剤 としては、従来公知のキノンジアジド基を含む感光剤の何れのものをも用いるこ とができるが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジ ドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、この酸ハ ライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反 応させることによって得られるものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な 官能基としては水酸基、アミノ基等があげられるが、特に水酸基が好適である。 水酸基を含む低分子化合物としては、たとえばハイドロキノン、レゾルシン、2 , 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノ ン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキ シベンゾフェノン、2,3,4,4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'ー ペンタヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、水酸基を含む高分子化合物とし ては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン等があげられる。これらキノン ジアジド基を含む感光剤は、本発明においては、感光性樹脂組成物中の樹脂成分 100重量部に対し、1~20重量部用いられる。

[0016]

本発明のアルカリ可溶性樹脂、アルカリ不溶性樹脂および感光剤を溶解させる 溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモ ノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレング リコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテ



ルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロ ピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテ ル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモ

チルエーテルアセテュスプロピルングリコールモノエチルエーテルアセテ 大学のプログレングリビスを大力が大力であっテルアセラート類、乳態の発展

乳酸エチル酸の乳酸エステル集、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、

メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 r-ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0017]

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、tーブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、スルフロン(商品名、旭ガラス社製)、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341(商品名、信越化学工業社製)がある。

[0018]

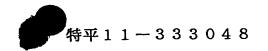
#### 【実施例】

以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施 例に限定されるものではない。

[0019]

#### 実施例1

重量平均分子量がポリスチレン換算で15,000のノボラック樹脂と、重量





にできる放射状のしわ、いわゆるストリエーションをWinngのにめ、更にフッ素系界面活性剤、フロラードー472(住友3M社製)を300ppm添加して攪拌した後、0.2μmのフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調整した。この組成物を4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5μm厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にニコン社製g線ステッパー(FX-604F)にてラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光し、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で23℃、60秒間現像した。現像後、膜厚測定をおこない、溶解速度を算出した。また、5μmのライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光エネルギー量を感度として観察を行い、表1の結果を得た。

[0020]

実施例2~5、比較例1~5

ノボラック樹脂とPMMAの混合比および感光性物質の添加量を表1のとおりとすること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。





[0021]

【表1】

#### 表 \_ 1\_

	/ま・ラ 人 記さ (   1000    1000	7//b』可溶性樹門 100 重量部	容解速度	W.W.W
実施例1	100:3	20	120	35
実施例 2	100:3	15	2100	25
実施例3	100:3	10	3710	24
実施例 4	100:5	5	120	50
実施例 5	100:5	1	1500	60
比較例1	100:5	0. 5	2400	180
比較例 2	100:5	25	60	400
比較例3	100:0	1	33000	パターン形成不可
比較例4	100:0	15	22800	パターン形成不可
比較例 5	100:0	25	750	35

[0022]

#### 実施例6~10

PMMAに替えて、重量平均分子量がポリスチレン換算で約10,000のポリ (メチルメタクリレートーcoースチレン) [P (MMA-St)] を用いること以外は実施例1~5と同様に行い、表2の結果を得た。

[0023]

#### 比較例6~9

ノボラック樹脂とP(MMA-St)の混合比および感光性物質の添加量を表 2のとおりとすること以外は実施例6と同様に行い、表2の結果を得た。



[0024]

【表2】

表 2

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<u> </u>
	/ボラック樹脂 図 MA で (重量比)	文》 原 光色物質化素原量以 (重量部)	(Ax/min)	(m), cm)
実施例 6	100:3	20	110	32
実施例 7	100:3	15	1900	23
実施例8	100:3	10	3350	22
実施例 9	100:5	5	110	45
実施例 10	100:5	1	1350	53
比較例6	100:5	0. 5	2100	90
比較例7	100:5	25	50	350
比較例8	100:0	1	29700	パターン形成不可
比較例 9	100:0	15	20500	パターン形成不可

[0025]

比較例5で示されているものが、標準的な組成物であり、実用的な感度としてはこの約2倍までは問題なく使用することができる。したがって、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、高残膜性を維持した上で高感度化および/または感光性物質の使用低減による低コスト化を図ることができることが分かる。また、各実施例で得られたレジストパターンには、何れにもスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。

[0026]

#### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明により、現像性、形成されたパターン形状も良好で、かつ高残膜性を維持した上で高感度化を実現することができ、感光性物質を従来より少量使用にしてもなお実用可能な感光性樹脂組成物を提供することができる。



#### 【書類名】要約書

#### 【要約】

【目的】高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能な感光性樹脂 成物を提供する。

感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、キノンジアジド基を含む感光剤を従来の感光剤より少ない量である1~20重量部含有させ、かつ感光性樹脂組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度を5000Å/分以下のものとする。この感光性樹脂組成物の溶解速度は、感光性樹脂組成物中の樹脂成分を、アルカリ可溶性樹脂、例えばノボラック樹脂と、アルカリ不溶性のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体あるいはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体あるいはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から

得られる共重合体との混合物から構成することにより達成できる。







1. 変更年月日

1998年 5月 7日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート

センターオフィス9階

氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

